INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07C 271/28, 69/96, A01N 47/20

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/65869

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

23. Dezember 1999 (23.12.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/03898

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Juni 1999 (05.06.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 26 940.4

17. Juni 1998 (17.06.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIEBEL, Hans-Jochem [DE/DE]; In der Beek 92, D-42113 Wuppertal (DE).

JANSEN, Johannes, Rudolf [DE/DE]; Knipprather Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KLUTH, Joachim [DE/DE]; Virneburgstrasse 69, D-40764 Langenfeld (DE). LEHR, Stefan [DE/DE]; Ricarda-Huch-Strasse 38, D-40764 Langenfeld (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE).

DOLLINGER, Markus [DE/US]; 13210 Knox, Overland Park, KS 66213 (US). WETCHOLOWSKY, Ingo [DE/BR]; Rua Avare, 500, Cond. Estancia Marambaia, CEP-13280-000 Vinhedo, SP (BR).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SUBSTITUTED N-ARYL-O-ALKYL-CARBAMATES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE N-ARYL-O-ALKYL-CARBAMATE

$$(R^4)_n \longrightarrow R^2 \qquad OCF_3 \qquad (I)$$

$$(R^4)_n \longrightarrow R^3 \qquad (I)$$

(57) Abstract

The invention concerns novel substituted N-aryl-O-alkyl-carbamates having general formula (I), wherein m, n, Q, R^1 , R^2 , R^3 and R^4 have the meanings cited in the description. The invention also relates to a method for the production of said carbamates and to their use as herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bertrifft neue substituierte N-Aryl-O-alkyl-carbamate der allgemeinen Formel (I), in welcher m, n, Q, R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	I Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
вв		GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF		GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Калада	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG		KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH		KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM			Korea	PL	Polen		
CN		KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CL		KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ		LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE		LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK		LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE		LR	Liberia	SG	Singapur		

Substituierte N-Aryl-O-alkyl-carbamate

Die Erfindung betrifft neue substituierte N-Aryl-O-alkyl-carbamate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte N-Aryl-O-aryloxyalkyl-carbamate herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. US-A-5099059 und US-A-5152827). Die herbizide Wirksamkeit dieser bekannten Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen substituierten N-Aryl-O-alkyl-carbamate der allgemeinen Formel (I) gefunden,

15

10

in welcher

- m für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
- 20 n für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,
 - Q für O (Sauerstoff), S (Schwefel), SO, SO₂, NH, N(C₁-C₄-Alkyl) oder CH₂ (Methylen) steht,
- 25 R¹ für Nitro, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl,

Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht,

- R² für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄5 Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
 - R³ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, und
- 10 R⁴ für Nitro, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano,
 Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl,
 Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten gegebenenfalls ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom und können deshalb in verschiedenen enantiomeren (R- und S- konfigurierten Formen) bzw. diasteromeren Formen vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die verschiedenen möglichen einzelnen enantiomeren bzw. stereoisomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie auch die Gemische dieser stereoisomeren Verbindungen.

In den Definitionen sind die Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl - auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy - jeweils geradkettig oder verzweigt.

- m steht bevorzugt für die Zahlen 0 oder 1;
- n steht bevorzugt für die Zahlen 1, 2 oder 3;

20

25

10

- Q steht bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), SO, SO₂, NH, N(CH₃) oder CH₂ (Methylen);
- steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃Alkylsulfinyl oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 4
 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder
 Chlor substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen;

R² steht bevorzugt für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-atomen;

- 15 R³ steht bevorzugt für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen;
- steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃Alkylsulfinyl oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 4
 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder
 Chlor substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder
 Dialkylaminosulfonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen;
 - Q steht besonders bevorzugt für Sauerstoff oder Schwefel;
- steht besonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl

substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl;

5

20

30

- R² steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl;
- R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl;

steht besonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl oder Dimethylaminosulfonyl.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend
für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese
Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

25 Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Die neuen substituierten N-Aryl-O-alkyl-carbamate der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke und selektive herbizide Wirksamkeit aus.

In gewissem Umfang zeigen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auch fungizide und insektizide Wirksamkeit.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind in den nachfolgenden Gruppen aufgeführt.

10

5

Gruppe 1

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die in der nachstehenden Auflistung angegebenen Bedeutungen:

(Position) (R ⁴) _n		(Position) (R ⁴) _n		(Position) (R ⁴) _n	
(2,3) (CH ₃) ₂		(2,4) (CH ₃) ₂		(2,5) (CH ₃) ₂	
(2,6) (CH ₃) ₂		(2) C ₂ H ₅		(4,5) (CH ₃) ₂	
(3,5) (CH ₃) ₂		(4) CH ₃ (2) C ₂ H ₅		(2) CH ₃ (4) C ₂ H ₅	
(2) CF ₃		(3) CF ₃		(4) CF ₃	

(Position)	(Position)	(Position)
$(R^4)_n$	(R ⁴) _n	(R ⁴) _n
(2) Br	(3) Br	(4) Br
(2) CN	(3) CN	(4) CN
(2) OCH ₃	(3) OCH ₃	(4) OCH ₃
(2) Cl	(3) Cl	(4) Cl
(2) F	(3) F	(4) F
(2,3) (Cl) ₂	(2,4) (Cl) ₂	(2,5) (Cl) ₂
(2,6) (Cl) ₂	(2) Cl	(2) Cl
	(4) CF ₃	(5) CF ₃
(3) Cl	(3) Cl	(4) CI
(5) CF ₃	(4) CH ₃	(3) CH ₃
(2,5)	(2,6)	(2,4)
(OCH ₃) ₂	(OCH ₃) ₂	(OCH ₃) ₂
(2) Cl	(4) Cl	(2) Cl
(4) OCH ₃	(2) OCH ₃	(6) F

5

5 n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 4

10

n und \mathbb{R}^4 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 5

15

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 7

10

 \ensuremath{n} und $\ensuremath{R^4}$ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 8

15

n und \mathbb{R}^4 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

WO 99/65869

5 n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 10

10

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 11

15

n und \mathbb{R}^4 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 13

10

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 14

15

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 16

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 17

$$(R^4)_n$$
 O
 C_2H_5
 F
 OCF_3

15

5 n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 19

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 20

15

$$(R^4)_n$$
 O
 $CH(CH_3)_2$
 O
 O
 O
 F

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 22

10

n und \mathbb{R}^4 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 23

15

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 25

10

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 26

15

n und \mathbb{R}^4 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

n und R⁴ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Man erhält die neuen substituierten N-Aryl-O-alkyl-carbamate der allgemeinen Formel (I), wenn man

10 (a) Chlorameisensäureester der allgemeinen Formel (II)

in welcher

m, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Arylaminen der allgemeinen Formel (III)

$$(R^4)_n$$
 NH R^3 (III)

20 in welcher

n, R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

5

oder wenn man

(b) substituierte Alkanole der allgemeinen Formel (IV)

10

in welcher

m, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Arylisocyanaten der allgemeinen Formel (V)

$$(R^4)_n$$
NCO
 (V)

in welcher

20 n und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Verwendet man beispielsweise Chlorameisensäure-[1-(2-fluor-5-trifluormethoxy-phenoxymethyl)-propyl]-ester und 2-Amino-4-ethyl-benzoesäure-methylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

5

10

Verwendet man beispielsweise 2-(3-Trifluormethoxy-phenoxy)-1-methyl-ethanol und 2-Brom-6-methyl-phenylisocyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Chlorameisensäure-ester sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben m, Q, R¹ und R² vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt oder besonders bevorzugt für m, Q, R¹ und R² angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe allgemeinen Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

25 Man erhält die neuen Chlorameisensäureester allgemeinen Formel (II), wenn man substituierte Alkanole der allgemeinen Formel (IV)

in welcher

10

15

20

25

5 m, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Phosgen oder mit Diphosgen (Chlorameisensäure-trichlormethylester) gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z.B. N,N-Dimethyl-formamid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Toluol, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Arylamine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben n, R³ und R⁴ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt oder besonders bevorzugt für n, R³ und R⁴ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannte Synthesechemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Alkanole sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben m, Q, R¹ und R² vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt oder besonders bevorzugt für m, Q, R¹ und R² angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-96/16941, Herstellungsbeispiele).

5

10

15

20

25

30

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Arylisocyanate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) haben n und R⁴ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt oder besonders bevorzugt für n und R⁴ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (V) sind bekannte Synthesechemikalien.

Als Reaktionshilfsmittel für die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) kommen im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kaliumoder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natriumoder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N.N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

Als Verdünnungsmittel für die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

15

10

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

20

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

25

30

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, jeweils eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird gegebenenfalls in einem geeigneten Verdünnungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der er-

5

15

forderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

<u>Dikotyle Unkräuter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

- Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.
- Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria,
 Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus,
 Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis,
 Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus,
 Apera.
- Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

5

10

20

25

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen
mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen,
auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung
in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen vor allem im Vorauflauf-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel

5

10

15

20

25

30

kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

10

15

20

25

30

5

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon(-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron(-methyl), Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Diethatyl(-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epoprodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop(-P-ethyl), Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Fluazifop(-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone, Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluomet5

10

15

uron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil. Flurpvrsulfuron(-methyl, -sodium), Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyr(-meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosi-Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(nate(-ammonium), Haloxyfop(-P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl). ethoxyethyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pentoxazone, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-ethyl), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-methyl), Pyrithiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflusulfuron.

25

20

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

10

5

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

15

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

$$H_3C$$
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_5
 CH_3
 CH_5
 CH_5

(Verfahren (b))

5

10

15

20

Eine Mischung aus 1,5 g (6 mMol) 1-(3-trifluormethoxy-phenoxymethyl)-propanol (racemisch) und 0,9 g (6 mMol) 2,3-Dimethyl-phenylisocyanat wird ca. 60 Minuten auf 50°C bis 60°C erwärmt und dann 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) stehen gelassen. Die anfangs wachsartige Masse erstarrt dabei allmählich zu einem kristallinen Produkt.

Man erhält 2,3 g (97% der Theorie) N-(2,3-Dimethyl-phenyl)-O-[1-(3-trifluormethoxy-phenoxymethyl)-propyl]-carbamat (Racemat) vom Schmelzpunkt 60°C.

Analog zu Herstellungsbeispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

5

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Es handelt sich hierbei in allen Fällen um Racemate. Q steht hierbei in allen Fällen für O (Sauerstoff). Die Position von R¹ ist - soweit erforderlich - so angegeben, daß die Trifluormethoxy-Gruppe immer in 3-Position steht. Die Strukturen wurden durch die ¹H-NMR-Spektren gesichert.

Bsp	m	(Position)	R ²	R ³	(Position) (R ⁴) _n	Physikal. Daten
2	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2,3) (Cl) ₂	$n_D^{20} = 1,5309$
3	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) CH ₃	
4	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3) CH ₃	
5	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3,4) (CH ₃) ₂	
6	0	-	C ₂ H ₅	H	(3,5) (CH ₃) ₂	
7	0	-	C ₂ H ₅	H	(2) Br	
- 8	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3) Br	
9	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) Br	
10	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) CN	
11	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3) CN	
12	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) CN	
13	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) CF ₃	
14	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) OCH ₃	
15	0	•	C ₂ H ₅	Н	(3) OCH ₃	
16	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) OCH ₃	

Bsp	m	(Position)	R ²	R ³	(Position) (R ⁴) _n	Physikal. Daten
17	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) COOC ₂ H ₅	
18	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3) COOC ₂ H ₅	
19	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) COOC ₂ H ₅	
20	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3) CH ₃	
21	0	<u>.</u>	C ₂ H ₅	Н	(4) CH ₃	
22	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) Cl	
23	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3) Cl	
24	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) Cl	
25	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) Cl	
					(2) CF ₃	
26	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3) CF ₃	
27	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) CF ₃	
28	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2,4) (Cl) ₂	
29	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) CH ₃	
					(4) OCH ₃	
30	0	· -	C ₂ H ₅	Н	(3,4) (Cl) ₂	
31	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2,5) (Cl) ₂	
32	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3,5) (Cl) ₂	
33	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) Cl	
					(6) F	
34	0	•	C ₂ H ₅	Н	(2,4) (CH ₃) ₂	

Bsp	m	(Position)	R ²	R ³	(Position) (R ⁴) _n	Physikal. Daten
35	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) Cl (4) F	
36	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) Cl (2) F	
37	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) Cl (3) CF ₃	
38	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) Cl (3) CF ₃	
39	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) Cl (3) CH ₃	
40	0	-	C ₂ H ₅	Н	(3) Cl (4) CH ₃	
41	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) Cl (3) CH ₃	
42	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) Cl (2) CH ₃	
43	0		C ₂ H ₅	Н	(2,6) (CH ₃) ₂	
44	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2,5) (CH ₃) ₂	
45	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) F (4) CH ₃	
46	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) F (5) CH ₃	
47	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) F	

Bsp	m	(Position)	R ²	R ³	(Position) (R ⁴) _n	Physikal. Daten
Mr.				<u></u>	(3) CH ₃	
48	0	-	C ₂ H ₅	H	(4) F (2) CH ₃	
49	0	-	C ₂ H ₅	Н	(5) F (2) CH ₃	
50	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) C ₂ H ₅	
51	0	-	C ₂ H ₅	Н	(4) C ₂ H ₅	
52	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2) CH ₃ (6) C ₂ H ₅	
53	0	-	C ₂ H ₅	Н	(2,4) (OCH ₃) ₂	
54	0	_	C ₂ H ₅	Н	(2,5) (OCH ₃) ₂	
55	1	(2) F	C ₂ H ₅	Н	(2,3) (CH ₃) ₂	
56	1	(4) F	C ₂ H ₅	Н	(2,3) (CH ₃) ₂	
57	1	(6) F	C ₂ H ₅	Н	(2,3) (CH ₃) ₂	
58	1	(2) F	C ₂ H ₅	Н	(2,3) (Cl) ₂	
59	1	(4) F	C ₂ H ₅	Н	(2,3) (Cl) ₂	
60	1	(6) F	C ₂ H ₅	Н	(2,3) (Cl) ₂	
61	1	(4) Cl	C ₂ H ₅	Н	(2,3) (CH ₃) ₂	
62	1	(4) Cl	C ₂ H ₅	Н	(2,3) (Cl) ₂	

Ausgangsst ffe der Formel (II):

Beispiel (II-1)

5

10

Eine Mischung aus 6,0 g (24 mMol) 1-(3-Trifluormethoxy-phenoxymethyl)-propanol, 2,5 g (24 mMol) Chlorameisensäure-trichlormethylester, 0,1 g N,N-Dimethylformamid und 80 ml Toluol wird zunächst 2 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C), dann 2 Stunden bei 60°C gerührt und schließlich 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann werden die flüchtigen Komponenten im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

15

Man erhält 6,6 g (88% der Theorie) Chlorameisensäure-[1-(3-Trifluormethoxy-phenoxymethyl)-propyl]-ester als amorphen Rückstand, der ohne weitere Reinigung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) umgesetzt werden kann.

Ausgangsstoffe der Formel (IV):

Beispiel (IV-1)

5

10

Eine Mischung aus 5,0 g (28 mMol) 3-Trifluormethoxy-phenol, 2,5 g (28 mMol) Ethyloxiran und 0,1 g Lithiumhydroxid wird 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann werden die flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 5,0 g (71% der Theorie) 1-(3-Trifluormethoxy-phenoxymethyl)-propanol als amorphen Rückstand.

Anwendungsbeispiele:

In den Anwendungsbeispielen wird die bekannte Verbindung der nachstehenden Formel (A) als Vergleichsverbindung herangezogen:

5

$$CF_3$$
 (A)

N-(2-Chlor-phenyl)-O-[1-(3-trifluormethyl-phenoxymethyl)-propyl]-carbamat (vgl. US-A-5099059 und US-A-5152827).

10

Beispiel A

Pre-emergence-Test

5 Lösungsmittel:

10

15

20

30

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden so mit der Wirkstoffzubereitung besprüht, daß die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge pro Flächeneinheit ausgebracht wird. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 Liter Wasser pro Hektar die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge ausgebracht wird.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

25 100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1 und 2 bei guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Gerste, Weizen, Mais und Soja, erheblich stärkere Wirkung gegen Unkräuter als die bekannte Verbindung (A).

Patentansprüche

1. Substituierte N-Aryl-O-alkyl-carbamate der allgemeinen Formel (I),

5

in welcher

m für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

10

- n für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,
- Q für O (Sauerstoff), S (Schwefel), SO, SO₂, NH, N(C₁-C₄-Alkyl) oder CH₂ (Methylen) steht,

15

R¹ für Nitro, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht,

20

R² für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

25

R³ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, und

- R⁴ für Nitro, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht.
- Substituierte N-Aryl-O-alkyl-carbamate gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn zeichnet, daß
 - m für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
 - n für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

5

Q für O (Sauerstoff), S (Schwefel), SO, SO₂, NH, N(CH₃) oder CH₂ (Methylen) steht,

20

für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen steht,

25

R² für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

20

- R³ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen steht, und
- für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen steht.
 - 3. Substituierte N-Aryl-O-alkyl-carbamate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - m für die Zahlen 0 oder 1 steht,
 - n für die Zahlen 1, 2 oder 3 steht,
 - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl steht,

- R² für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,
- R³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht, und
- für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht.
- 15 4. Verfahren zum Herstellen von substituierten N-Aryl-O-alkyl-carbamaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - (a) Chlorameisensäureester der allgemeinen Formel (II)

25

in welcher

m, Q, R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit Arylaminen der allgemeinen Formel (III)

$$(R^4)_n$$
NH
 R^3

in welcher

n, R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

10

(b) substituierte Alkanole der allgemeinen Formel (IV)

in welcher

15

m, Q, R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit Arylisocyanaten der allgemeinen Formel (V)

20

in welcher

n und R4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

5. Chlorameisensäureester der allgemeinen Formel (II),

in welcher

- m, Q, R¹ und R² die in einem der Ansprüche 1 bis 3 angegebene Bedeutung haben.
 - 6. Verwendung von mindestens einem substituierten N-Aryl-O-alkyl-carbamat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.
 - 7. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch den Gehalt an mindestens einem substituierten N-Aryl-O-alkyl-carbamat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und üblichen Streckmitteln.



ernational application No. CT/EP 99/03898

IPC6: C079	CATION OF SUBJECT MATTER C271/28 C07C69/96 A01N47/20				
According to	International Patent Classification (IPC) or to both nati	onal classification and IPC			
	SEARCHED umentation searched (classification system followed b	v classification symbols)			
IPC6: C0	7C A01N				
Documentatio	n searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included	in the fields searched		
Electronic dat	a base consulted during the international search (name	of data base and, where practical, search	h terms used)		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
x	WO 96 16941 A (CIBA-GEIGY AG) 06 June 1 Page 21, line 12 and example H5 in connect 1. 14 - 1. 17	996 (06.06.96) ction with and table 1, compounds	5		
A	claims 1-30		1, 4, 6, 7		
Y	US 5 099 059 A (D.R. BAKER) 24 March 1999 Cited in the application The whole document	2 (24.03.92)	1-7		
Y	US 5 399 545 A (H. REMPFLER) 21 March 19 Column 1, line 5 – column 2, line 2, in parti Table 1, compouds 1. 56 – 1. 58	95 (21.03.95) cular column 1, lines 63-66;	1-7		
A	US 5 194 661 A (D.R. BAKER) 16 March 1993 The whole document, in particular table 1, o	3 (16.03.93) compound 25	1,4-7		
Furth	ner documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
"A" documen dered to	tegories of cited documents: t defining the general state of the art which is not consible of particular relevance	"T" later document published after the in priority date and not in conflict with understand the principle or theory us "X" document of particular relevance; the	the application but cited to inderlying the invention e claimed invention cannot be		
"E" earlier do date	cument but published on or after the international filing	considered novel or cannot be consi step when the document is taken alo			
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the beconsidered to involve an inventive combined with one or more other su combination being obvious to a personal particular and the properties of the particular and the particular relevance; the particular relevance and the particular relevance	e step when the document is ich documents, such		
"O" documen means	t referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"&" document member of the same pater			
	nt published prior to the international filing date but later priority date claimed				
Date of the ac	ctual completion of the international search	Date of mailing of the international se	earch report		
7 September	r 1999 (07.09.99)	27 September 1999 (27. 09.99)			
Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No. EUROPEAN PATENT OFFICE		Authorized officer			
- accomme NO	. BONOL BANTATION OF THE	Telephone No.			

h mation on patent family members

Inc. nati 1 Application No PCT/Er 99/03898

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9616941	A	06-06-1996	AT	179699 T	15-05-1999
WO 30103 11	••	00 00 000	AU	4175596 A	19-06-1996
			DE	69509558 D	10-06-1999
			EP	0800518 A	15-10-1997
			FI	972248 A	28-05-1997
			JP	10509966 T	29-09-1998
			US	5831114 A	03-11-1998
			ZA	9510226 A	12-06-1996
US 5099059	A	24-03-1992	US	5152827 A	06-10-1992
US 5399545	Α	21-03-1995	AT	. 151746 T	15-05-1997
	• -		AU	5336794 A	24-05-1994
			CA	2125035 A	11-05-1994
			CN	1087335 A	01-06-1994
			DE	69309900 D	22-05-1997
			DE	69309900 T	06-11-1997
			WO	9410132 A	11-05-1994
			EP	0625139 A	23-11-1994
			JP	7502760 T	23-03-1995
			MX	9306754 A	31-05-1994
			ZA	9308230 A	05-05-1994
US 5194661	Α	16-03-1993	NON		

tionales Aktenzeichen PCI/EP 99/03898

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07C271/28 C07C69/96 A01N47/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) CO7C AO1N IPK 6

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 16941 A (CIBA-GEIGY AG) 6. Juni 1996 (1996-06-06) Seite 21, Zeile 12 und Beispiel H5 in Zusammenhang mit Tabelle 1, Verbindungen 1.14 - 1.17	5
A .	Ansprüche 1-30	1,4,6,7
Y	US 5 099 059 A (D.R. BAKER) 24. März 1992 (1992-03-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-7
Υ	US 5 399 545 A (H. REMPFLER) 21. März 1995 (1995-03-21) Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 2, Zeile 2, besonders Spalte 1, Zeilen 63-66; Tabelle 1, Verbindungen 1.56 - 1.58	1-7

Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 2, Ze besonders Spalte 1, Zeilen 63-66 1, Verbindungen 1.56 - 1.58	ile 2, ; Tabelle
	-/
Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Slehe Anhang Patentfamille
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifeihaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden solf oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzipe oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 7. September 1999	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 27/09/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Bevollmächtigter Bediensteter Van Amstendam I

Van Amsterdam, L



In.: Ionales Aktenzeichen PCT/EP 99/03898

		PC1/EP 99	7,03898 -		
(Fortsetz ategorie°	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.				
			,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		
:	US 5 194 661 A (D.R. BAKER) 16. März 1993 (1993-03-16) das ganze Dokument, besonders Tabelle 1, Verbindung 25		1,4-7		
	·				
			:		

INTERNATIONALL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichunge. .. a zur selben Patentfamille gehören

Inc...iati les Aktenzeichen PCT/EP 99/03898

	echerchenberion rtes Patentdoki		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO	9616941	· A	06-06-1996	AT	179699 T	15-05-1999
				AU	4175596 A	19-06-1996
				DE	69509558 D	10-06-1999
				EP	0800518 A	15-10-1997
				FI	972248 A	28-05-1997
				JP	10509966 T	29-09-1998
				US	5831114 A	03-11-1998
				ZA	9510226 A	12-06-1996
US	5099059	Α	24-03-1992	US	5152827 A	06-10-1992
US	5399545	A	21-03-1995	AT .	151746 T	15-05-1997
				AU	5336794 A	24-05-1994
				CA	2125035 A	11-05-1994
				CN	1087335 A	01-06-1994
				DE	69309900 D	22-05-1997
				DE	69309900 T	06-11-1997
				MO	9410132 A	11-05-1994
				EP	0625139 A	23-11-1994
				JP	7502760 T	23-03-1995
				MX	9306754 A	31-05-1994
				ZA	9308230 A	05-05-1994
IIS	5194661	A	16-03-1993	KEII	NF	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

PATENTEC PATENT ZAPTM

Thank you for your order. 140662 Request: 8/22/01 Date: Time: 5:16:00 PM Employee: RIZ Reference: 13565 Total Pats: WO 9838984 WO 9824432 WO 9965869 WO 0008202 PXX Service: Need Date: morning Need Time: 9:00am sharp large patents ok, must have by 9:00am!!! Message: ST, D=morning, T=9:00am sharp, M=large patents ok, must have by 9:00am Options: Current Patent Balance (excluding unprocessed requests): LSA Company ID: Password: Employee: Reference: Please double-check all entries before Please enter the patents to be ordered, one per line. Multiple copies may be submitting, including the special indicated with an asterisk (*) and the instructions listed below. Thank you multiple, for example, 5000000*3: very much for your order. Submit Zap Service: C Ultra Rush Patent Order (under 1 hr) O Rush Patent Order (4 hrs) • Standard Patent Order (24 hrs) C Rush File History C Standard File History C Balance Inquiry Only

Special Instructions: